



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 43 23 560 A 1**

51 Int. Cl.⁵:
D 21 H 21/20
D 21 H 17/36
D 21 H 17/45
D 21 H 17/17
D 21 H 17/14
D 21 H 17/37
// C08L 29/04, 39/00,
C08F 16/06, 8/32

21 Aktenzeichen: P 43 23 560.3
22 Anmeldetag: 14. 7. 93
43 Offenlegungstag: 20. 1. 94

DE 43 23 560 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31
15.07.92 US 914661

71 Anmelder:
Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa., US

74 Vertreter:
Kador, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80469
München

72 Erfinder:
Robeson, Lloyd Mahlon, Macungie, Pa., US;
Davidowich, George, Allentown, Pa., US; Pinschmidt
jun., Robert Krantz, Allentown, Pa., US

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verbesserung der Naßfestigkeit von Papier mit gegenüber Cellulose reaktivem Leim und Polyvinylalkohol mit Aminfunktionalität

57 Die Naßfestigkeit von Cellulosepapier wird verbessert, indem eine Kombination aus einem Polyvinylalkohol mit Aminfunktionalität und einem gegenüber Cellulose reaktiven Leim zugesetzt wird, der ein 4- oder 5gliedriger cyclischer Ester oder ein Anhydrid mit Alkyl- oder Alkenylsubstituenten mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen ist. Das Polymer mit Aminfunktionalität ist vorzugsweise ein hydrolysiertes Copolymer von Vinylacetat und N-Vinylformamid, bei dem etwa 1 bis 25 Mol-% der Monomereinheiten eingearbeitetes N-Vinylformamid sind, und der gegenüber Cellulose reaktive Leim ist vorzugsweise ein Alkylketen-Dimer oder ein Alkenylsuccinsäureanhydrid. Es wird ein Papierprodukt geschaffen, das eine verbesserte Naßfestigkeit aufweist und normalerweise auf der Basis des trockenen Papierbreis 0,05 bis 4,0 Gew.-% des zugesetzten Polymers mit Aminfunktionalität und des gegenüber Zellulose reaktiven Leims enthält. Diese bestimmten Verbindungen, die das Polymer und den Leim darstellen, stehen in Wechselwirkung, so daß sie Verbesserungen der Naßreißfestigkeit für dieses Papier erzeugen, die aus den Effekten jedes allein wirkenden Materials nicht vorhersehbar waren.

DE 43 23 560 A 1

Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Verbesserung der Naßfestigkeitseigenschaften von Cellulosepapier bzw. Zellstoffpapier (nachfolgend als Cellulosepapier bezeichnet). Nach einem weiteren Aspekt bezieht sie sich auf Papier, das die Kombination aus gegenüber Cellulose reaktivem Leim und Polyvinylalkohol mit Aminfunktionalität enthält.

Um die Eigenschaften von Papier zu verbessern und die Fertigungskosten bei der Papierherstellung zu verringern, werden der Stoffsuspension bzw. Papierbreiaufschlämmung vor der Herstellung der Bögen oder nach dem anfänglichen Trocknen des Papiers verschiedene Zusätze zugeführt. Diese Zusätze, die dem Papierbrei in der wäßrigen Aufschlämmung zugeführt werden, sind als Naßpartie-Zusätze bekannt und umfassen Retentionshilfsmittel um Feinstoffe und Füllstoffe zurückzuhalten, z. B. Alaun, Polyethylenimin, kationische Stärken und ähnliche; Entwässerungshilfsmittel, wie Polyethylenimin; Schaumverhütungsmittel; und Harz- oder Leimzusätze, wie Mikrofasern und Adsorptionsmittel-Füllstoffe. Andere Naßpartie-Zusätze umfassend Polymere, wie kationische Polyarylamide und Poly(amid/amin/epichlorhydrin), die zugesetzt werden, um sowohl die Naßfestigkeit als auch die Trockenfestigkeit des Papiers zu verbessern. Es werden auch Stärke, Guar und Polyacrylamide zugesetzt, um Verbesserungen der Trockenfestigkeit zu erreichen. Gelegentlich werden Beleimungsmittel zugesetzt, um den hydrophilen Cellulosederivatfasern einen hydrophoben Charakter zu verleihen. Diese Mittel werden bei der Herstellung von Papier für Flüssigkeitsbehälter, z. B. Milch oder Saft, für Papierbecher und Oberflächen verwendet, die mit wäßrigen Druckfarben bedruckt werden, bei denen es erwünscht ist, daß das Verlaufen der Druckfarbe verhindert wird. Diese Beleimungsmittel umfassen Harzleim, der von Kiefern gewonnen wird, Wachsemulsionen und seit kurzem gegenüber Cellulose reaktiven Leim.

Die Anwendung von Zusätzen für Papier nach dem anfänglichen Trocknen des Blattes durch Sprühen, Kapillarsorption, Eintauchen, Walzbeschichtung u.ä. wird oft als Trockenpartiezusatz bezeichnet. Polyvinylalkohol, Acryl- oder Vinylacetat-Emulsionen, Stärken, Beleimungsmittel, Polyurethane und SBR-Latex (Styrol-Butadien-Kautschuklatex) werden üblicherweise der Trockenpartie zugesetzt.

Es wird ständig nach Verbesserungen bei Naßfestigkeit-Zusätzen für Papier gesucht. Es ist eine größere Geschwindigkeit der Entwicklung der Naßfestigkeit erforderlich, und viele Naßfestigkeits-Zusätze benötigen sowohl Zeit als auch eine gewisse Temperatur, um ihre Naßfestigkeitseigenschaften zu entwickeln. Eine anfängliche Naßfestigkeit ist notwendig, um die Festigkeit der feuchten Bahn während der Papierherstellung zu verbessern. G.G. Spence, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2. Ausgabe, Wiley-Interscience, Bd. 10, Seiten 761—786, New York (1987) gibt einen Überblick der Anwendbarkeit von Papierzusätzen.

Die Verwendung von funktionellen Polymeren verschiedener Arten ist seit Jahren als Maßnahme zur Verbesserung der Papierherstellungsverfahren und der Papiereigenschaften bekannt. Einige dieser Harze zur Verbesserung der Naßfestigkeit von Papier beinhalteten Produkte, die von Epihalogenhydrin abgeleitet sind. US-A-3 535 288 von Lipowski et al. (1970) beschreibt ein verbessertes wärmehärtendes, kationisches Polyamid-Epichlorhydrin-Harz, das bei der Herstellung von naßfestem Papier vorteilhaft ist. US-A-3 715 336 von Nowak et al. (1973) beschreibt Vinylalkohol/Vinylamin-Copolymere als vorteilhafte Flockungsmittel bei der Klärung wäßriger Suspensionen und, wenn diese mit Epichlorhydrin kombiniert werden, als vorteilhafte, feuchtigkeitsbeständige Harze für Papier. Diese Copolymere werden durch Hydrolyse von Vinylcarbammat/Vinylacetat-Copolymeren hergestellt, die durch Copolymerisation von Vinylacetat und Vinylisocyanat und anschließende Umwandlung der Isocyanatfunktionalität mit einem Alkanol in eine Carbamatfunktionalität hergestellt werden. Außerdem beschreibt das Kanadische Patent Nr. 1 155 597 (1983) feuchtigkeitsbeständige Harze, die bei der Papierherstellung verwendet werden, die Polymere von Diallylamin, das mit Epihalogenhydrin zur Reaktion gebracht wurde, und einem Vinylpolymer umfassen, das mit Epihalogenhydrin zur Reaktion gebracht wurde, wobei das Vinylpolymer aus einem Monomer gebildet wird, das durch Reaktion eines aromatischen Vinylalkylhalogenids mit einem Amin, z. B. Dimethylamin, hergestellt wurde.

Von Amiden abgeleitete funktionelle Polymere wurden ebenfalls zur Verbesserung von Papierverfahren verwendet. US-A-3 597 314 von Lanbe et al. (1971) beschreibt, daß die Entwässerung von Cellulosefasersuspensionen verbessert werden kann, indem ein vollständig oder teilweise hydrolysiertes Polymer von N-Vinyl-N-methylcarbonsäureamid zugesetzt wird. US-A-4 311 805 von Moritani et al. (1982) beschreibt Papierfestigkeits-Zusätze, die durch Copolymerisation von Vinylester, z. B. Vinylacetat, und einem Acrylamid-Derivat und anschließende Hydrolyse der Estergruppen zu Hydroxygruppen hergestellt werden. Das Vorhandensein der restlichen kationischen Gruppen ermöglicht es, daß das Polymer auf den Papierbreifasern adsorbiert wird. Die Anwendbarkeit dieser Polymere als Beleimungsmittel, Entwässerungshilfsmittel, Hilfsmittel zur Retention von Leim und als Bindemittel für Pigmente wird beschrieben, jedoch nicht nachgewiesen. US-A-4 421 602 von Brunnmueller, et al. (1983) beschreibt teilweise hydrolysierte Homopolymere von N-Vinylformamid als vorteilhafte Retentionsmittel, Entwässerungshilfsmittel und Flockungsmittel bei der Papierherstellung. EP-A-0 331 047 (1989) nennt die Anwendbarkeit von Polyvinylamin mit hohem Molekulargewicht als Naßpartie-Zusatz bei der Papierherstellung zur Verbesserung der Trockenfestigkeit und als Retentionshilfsmittel für Füllstoffe.

Kürzlich wurden Vinylamid-Copolymere beschrieben, die bei der Papierherstellung vorteilhaft sind, um die Eigenschaften des Produktes zu verbessern. US-A-4 774 285 von Pfohl et al. (1988) beschreibt Polymere mit Aminfunktionalität, die durch Copolymerisation von Vinylacetat oder Vinylpropionat mit N-Vinylformamid (NVF) und anschließende 30 bis 100%ige Hydrolyse hergestellt wurden, um die Formylgruppen und die Acetyl- oder Propionylgruppen zu beseitigen. Dieses Copolymer enthält 10 bis 95 Mol-% NVF und 5 bis 90 Mol-% Vinylacetat oder Vinylpropionat. Diese hydrolysierten Copolymere sind bei der Papierherstellung vorteilhaft, um die Trockenfestigkeit und die Naßfestigkeit zu verbessern, wenn sie auf der Basis der Trockenfaser in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% zugesetzt werden. Dieses Polymer kann dem Papierbrei zugesetzt oder auf das gebildete Blatt aufgebracht werden. Es wird aufgeführt, daß die beiden verwendeten Polymere, um die Trocken-

und die Naßfestigkeit zu verbessern, vor der Hydrolyse 40% und 60% N-Vinylformamid enthalten sollen. Geringere Werte der Aminfunktionalität im Polyvinylalkohol werden nicht als effektiv nachgewiesen.

US-A-4 808 983 von Itagaki, et al (1989) beschreibt ein Vinylamin-Copolymer, z. B. ein Copolymer von N-Vinylformamid und einem N-substituierten Acrylamid, von dem behauptet wird, daß es als Mittel zur Versteifung bzw. Verfestigung von Papier vorteilhaft ist, und EP-A-0 251 182 (1988) beschreibt ein Vinylamin-Copolymer, das durch Hydrolyse eines Copolymers von N-Vinylformamid und Acrylnitril oder Methacrylnitril hergestellt wird. Es wird aufgeführt, daß dieses Produkt als Entwässerungshilfsmittel, Retentionshilfsmittel und Mittel zur Verbesserung der Festigkeit bei der Papierherstellung vorteilhaft ist. Die aufgeführten Beispiele, um die Versteifungswirkung des Polymers für Papier nachzuweisen, verwendeten eine Stoffsuspension, die kationische Stärke, ein Alkylketen-Dimer als Beileimungsmittel und ein Mittel zur Verbesserung der Retention der Füllstoffe enthielt, es gibt jedoch keinerlei Hinweis auf eine Wechselwirkung zwischen dem Polymer und dem Beileimungsmittel.

Andererseits haben sich bestimmte Kombinationen von Zusätzen als vorteilhafte Papierzusätze erwiesen. US-A-4 772 359 von Linhart et al. (1988) beschreibt die Verwendbarkeit von Homopolymeren oder Copolymeren von N-Vinylamiden, z. B. N-Vinylformamid (NVF), in Kombination mit Phenolharz als Entwässerungshilfsmittel in Stoffsuspensionen für die Herstellung von Papier. Bei dieser Anwendung wird aufgeführt, daß nicht hydrolysiertes Poly-NVF in Wechselwirkung mit dem Phenolharz wirkt, während dies ein teilweise hydrolysiertes Poly-NVF nicht tut (siehe Beispiel 6).

EP-A-0 337 310 (1989) beschreibt die Verbesserung der Naßdruckfestigkeit bzw. Naßstauchfestigkeit von Papierprodukten, wobei eine Kombination aus hydrolysiertem Poly(vinylacetat-vinylamid) und einem anionischen Polymer verwendet wird, z. B. CarboxymethylCellulose oder anionische Stärke. Das hydrolysierte Polymer kann 1 bis 50 Mol.-% Vinylamineinheiten enthalten, und es werden Beispiele von Polymeren aufgeführt, die eine Aminfunktionalität von 3 bis 30% aufweisen.

Der oben genannte Beitrag von Spence für Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, liefert einen umfassenden Überblick über Papierzusätze, wobei die Funktionen und Vorteile verschiedener Zusätze und Harze beschrieben werden, die bei der Herstellung von Papier verwendet werden. Naßpartie-Zusätze werden ausführlich beschrieben. Harze, die Amingruppen enthalten, die eine kationische Funktionalität liefern, und ein geringes Molekulargewicht aufweisen (10^3 bis 10^5), z. B. Polyethylenimin, werden verwendet, um zur Zurückhaltung der Feinstoffe im Papier beizutragen. Auf Acrylamid basierende wasserlösliche Polymere werden als Zusätze verwendet um die Trockenfestigkeit von Papier zu verbessern, während eine Vielzahl von Harzen, z. B. Melamin-Formaldehyd-Harze, die Naßfestigkeit verbessert. Es wird jedoch aufgeführt, daß Polyethylenimin keine kommerzielle Bedeutung als feuchtigkeitsbeständiges Harz hat. Beileimungsmittel werden verwendet, um das Eindringen von Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, in das Papier zu verringern, das sehr hydrophil ist, wenn es ein Cellulosederivat ist. Die beschriebenen Beileimungsmittel sind auf Harz basierende Mittel, synthetische gegenüber Cellulose reaktive Materialien, wie ein Alkylketen-Dimer (AKD), Alkenylsuccinsäureanhydride (ASA) und Anhydride von langkettigen Fettsäuren, z. B. Stearinsäureanhydrid, Wachs- bzw. Paraffinemulsionen und Fluorchemikalien-Leim. Kationische Retentionshilfsmittel, z. B. Alaun, kationische Stärke oder ein feuchtigkeitsbeständiges Aminopolyamid-Epichlorhydrin-Harz werden verwendet, um die Leimpartikel im Blatt zurückzuhalten.

Marton, TAPPI J., Seiten 139 bis 43 (Nov. 1990) beschreibt Reaktionen des Alkylketen-Dimers und betont, daß die Hydrolyse eine Konkurrenzreaktion zur Veresterungsreaktion zwischen AKD und Cellulose ist, wobei die Effektivität des Leims verringert wird. Diese AKD-Leimemulsionen wurden mit kationischer Stärke oder einem Poly(amin-amidepichlorhydrin)-Harz stabilisiert, wobei das letztere viel höhere Hydrolysegeschwindigkeiten zeigt. Sowohl AKD als auch ASA bilden kovalente Esterbindungen mit den OH-Gruppen der Cellulose, reagieren jedoch auch in Abhängigkeit von den Bedingungen mit anderen OH-Gruppen im umgebenden Medium — zu allererst durch die Hydrolyse mit Wasser.

Zhou, Paper Technology, Seiten 19 bis 22 (Juli 1991) erläutert Untersuchungen der Beileimung mit AKD und legt nahe, daß die AKD-Beileimung innerhalb eines Zeitraumes nach der Anwendung zunimmt, insbesondere bei erhöhten Temperaturen.

Nunmehr wurde bei der Herstellung von Cellulosepapier mit verbesserten Naßfestigkeitseigenschaften eine unerwartete synergistische Wechselwirkung zwischen Polyvinylalkohol-Polymeren mit Aminfunktionalität und gegenüber Cellulose reaktivem Leim gefunden. Dieser gegenüber Cellulose reaktive Leim ist eine Verbindung, die ein 4- oder 5gliedriger cyclischer Ester oder ein Anhydrid mit Alkyl- oder Alkenylsubstituenten ist, die jeweils mindestens acht Kohlenstoffatome enthalten. Diese Polymere werden vorzugsweise durch Copolymerisation von Vinylacetat und N-Vinylformamid und anschließende Hydrolyse hergestellt, um ein Copolymer mit relativ geringer Aminfunktionalität in der Größenordnung von 1 — 25 Mol.-% auf der Basis des eingearbeiteten Monomers herzustellen. Die bevorzugten Beileimungsmittel sind Alkylketen-Dimere oder Alkylsuccinsäureanhydride.

Durch diese Erfindung wird ein Cellulosepapierprodukt mit verbesserter Naßfestigkeit geschaffen, das Produkte enthält, die gebildet werden, indem dem Papier während der Herstellung eine Kombination von Polyvinylalkohol-Harz mit Aminfunktionalität und einem gegenüber Cellulose reaktiven Leim zugesetzt wird, der ein 4- oder 5gliedriger cyclischer Ester oder ein Anhydrid mit 1 oder mehr Alkyl- oder Alkenylsubstituenten ist, die mindestens 8 Kohlenstoffatome enthalten.

Die beigefügte einzige Figur ist eine grafische Darstellung, die die Eigenschaften der Naßbreißfestigkeit von Papierprodukten dieser Erfindung, die verschiedene Kombinationswerte des Alkylketen-Dimers (AKD) und des Polyvinylalkohol/Vinylamin-Copolymers (PVOH/VAm · HCl) enthalten, mit den erwarteten Zusatzstoffergebnissen vergleicht, die auf den Werten basieren, die durch Verwendung des Polyvinylalkohols mit Aminfunktionalität allein und des Alkylketen-Dimers allein erhalten wurden.

Es hat sich gezeigt, daß der Polyvinylalkohol mit Aminfunktionalität, insbesondere Poly(vinylalkohol/vinyla-

min)-Copolymere, in Kombination mit einem gegenüber Cellulose reaktiven Leim, zum Beispiel ein Alkylketen-Dimer oder ein Alkenylsuccinsäureanhydrid synergistische Naßfestigkeitseigenschaften zeigen, wenn sie in Papier eingearbeitet werden. Die Naßfestigkeit der Mischung (bei konstanten Feststoffen) ist größer als die, die aus den addierten Effekten des Copolymers und des Leims zu erwarten ist, wenn diese allein verwendet werden.

Diese enge Mischung zeigt eine höhere Naßfestigkeit als jeder der Bestandteile, selbst beim gleichen Gesamtwert des Zusatzes. Diese verbesserte Naßfestigkeit, die durch Kombination des feuchtigkeitsbeständigen Polymers mit dem Beileimungsmittel erhalten wurde, war nicht zu erwarten.

Polyvinylalkohol ist als Naßfestigkeits-Zusatz oder als Zusatz in der Naßpartie des Papierverfahrens nicht effektiv, da er für Papier nicht wesentlich ist und beim Vorhandensein von Wasser entfernt wird. Überraschenderweise zeigen geringe Werte der Aminfunktionalität im Polyvinylalkohol, vorzugsweise 1 bis 25 Mol-% auf der Basis der eingearbeiteten Monomere, wesentliche Merkmale bei der Retention in Gegenwart von Wasser, dies führt sowohl beim Naßpartie- als auch beim Trockenpartie-Zusatz zum Papier zu verbesserten physikalischen Eigenschaften. Bei höheren Werten der Aminfunktionalität im Polyvinylalkohol ist die Ökonomie im allgemeinen weniger günstig, und in einigen Fällen lassen sich statistische Copolymere unter Anwendung von Verfahren schwer synthetisieren, die den Verfahren ähnlich sind, die für die Herstellung von Polyvinylacetat angewendet werden. Die Einarbeitung von mehr als etwa 10 Mol-% N-Vinylformamid in Polyvinylacetat ist tatsächlich schwierig, da die Veränderung der Zusammensetzung zur Bildung von nichthomogenen Produkten führt. Dies kann durch eine geeignete verzögerte Beschickung des reaktiveren Monomers (NVF) gemindert werden.

Die bevorzugten Wege für Polyvinylalkohol mit Aminfunktionalität bestehen in der Synthese von Copolymeren von Vinylacetat/N-Vinylamiden (zum Beispiel N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid), gefolgt von der Hydrolyse sowohl des Vinylacetat (zu Vinylalkohol) als auch des Vinylamid (zu Vinylamin). Auf der Basis der Reaktivitätsverhältnisse und der Wirtschaftlichkeit ist die Einarbeitung von 5 bis 20 Mol-% des N-Vinylamid erwünscht. Ein weiterer bevorzugter Weg besteht in der Reaktion von Polyvinylalkohol mit einem Aminoaldehyd oder Aminoacetal. Dieses Aldehyd (oder Acetal) reagiert mit den Hydroxylgruppen von PVOH, was zu den entsprechenden Amingruppen führt. Auf diesem Weg können bis zu 25 Mol-% des Aldehyd eingearbeitet werden.

Polyvinylalkohol wird aus der Hydrolyse von Polyvinylacetat hergestellt. Die Herstellung von Polyvinylacetat und die Hydrolyse zu Polyvinylalkohol sind dem Fachmann allgemein bekannt und werden detailliert in den Büchern "Poly(vinylalcohol): Properties and Applications", herausgegeben von C.A. Finch, John Wiley & Sons, New York, 1973 und "Poly(vinylalcohol) Fibers", herausgegeben von I. Sakurada, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985 beschrieben. In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2. Ausgabe, Bd. 17, S. 167, John Wiley & Sons, New York, 1989 gibt von F.L. Marten einen neuen Überblick über Polyvinylalkohol.

Polyvinylacetat kann durch in der Technik allgemein bekannte Verfahren hergestellt werden, diese umfassen Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Blockpolymerisationsverfahren. Rodriguez beschreibt in "Principles of Polymer Systems", S. 98—101, 403, 405 (McGraw-Hill, NY, 1970) Block- und Lösungspolymerisationsverfahren und die Besonderheiten der Emulsionspolymerisation. Polyvinylalkohol mit Aminfunktionalität kann durch Copolymerisation von N-Vinylamiden (zum Beispiel N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid), N-Allylamiden (zum Beispiel N-Alkyl-formamid), oder Allylamin (einschließlich sauren Salzen) mit Vinylacetat hergestellt werden, wobei Verfahren angewendet werden, die für die Polymerisationen von Polyvinylacetat eingesetzt werden. Eine Einarbeitung von N-Vinylamiden von mehr als 10% (Mol) führt zu Produktveränderungen, wenn keine verzögerte Zufuhr der N-Vinylamide angewendet wird. Bei Allylamin führen etwa 10 Mol-% zu einem geringeren Molekulargewicht, als es erwünscht ist, folglich enthalten die gewünschten Vinylalkoholpolymere bis zu 10 Mol-% Allylamin.

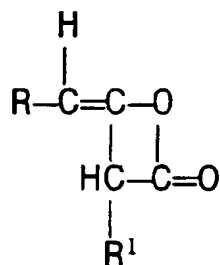
Wenn Polyvinylacetat durch Suspensionspolymerisation hergestellt wird, wird das Monomer typischerweise in Wasser dispergiert, das ein Suspensionsmittel enthält, zum Beispiel Polyvinylalkohol, und danach wird ein Initiator zugesetzt, wie zum Beispiel Peroxid. Das unreaktierte Monomer wird als flüchtiger Bestandteil entfernt, nachdem die Polymerisation abgeschlossen ist, und das Polymer wird filtriert und getrocknet. Dieses Verfahren zur Herstellung Polyvinylacetat kann auch für die Vinylacetat-Copolymere dieser Erfindung (als Vorstufen für Polyvinylalkohol mit Aminfunktionalität) verwendet werden.

Polyvinylacetat kann auch durch Lösungspolymerisation hergestellt werden, wobei das Vinylacetat in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators in einem Lösungsmittel gelöst wird. Nach Abschluß der Polymerisation wird das Polymer durch Koagulation gewonnen, und das Lösungsmittel wird durch Entfernung der flüchtigen Bestandteile entfernt. Die Vinylacetat-Copolymere (als Vorstufen für Polyvinylalkohol mit Aminfunktionalität) können durch dieses Verfahren hergestellt werden.

Bei der kommerziellen Herstellung von Polyvinylacetat oder Vinylacetat-Copolymeren wird die Blockpolymerisation normalerweise nicht durchgeführt, sie kann jedoch angewendet werden, wenn geeignete Maßnahmen getroffen werden, um die Polymerisationswärme abzuführen.

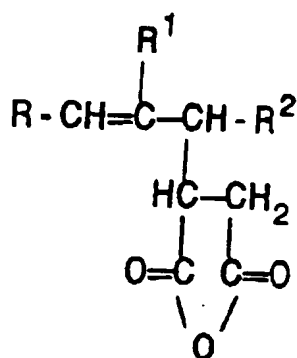
Die Hydrolyse der Vinylacetat/N-Vinylamid-Copolymere dieser Erfindung kann unter Anwendung von Verfahren durchgeführt werden, die typischerweise für Polyvinylalkohol angewendet werden, wie sie in der oben genannten Entgegenhaltung genannt sind. Es kann entweder eine Säure- oder Basenhydrolyse durchgeführt werden, um den gewünschten Polyvinylalkohol mit Aminfunktionalität zu erhalten. Im Falle der Säurehydrolyse wird die Amingruppe protoniert, um eine positive Ladung zu erzielen, die mit einer anionischen Gruppe neutralisiert wird (zum Beispiel Cl^- , Br^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- u. a.). In dieser Erfindung sind sowohl die Amin($-\text{NH}_2$)— oder die protonierten Versionen (NH_3^+X^-) geeignet.

Der gegenüber Cellulose reaktive Leim, der für diese Erfindung von größtem Interesse ist, ist ein Alkylketen-Dimer (AKD) und ein Alkenylsuccinsäureanhydrid (ASA). Das Alkylketen-Dimer kann durch die Struktur dargestellt werden:



worin R und R¹ unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffe sind, die 4 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten. Vorzugsweise ist R = R¹. Zusätzlich zu den Entgegenhaltungen, die im Abschnitt über den Stand der Technik angegeben sind, wird die ACD-Technologie von Gess und Lund, TAPPI J., S. 111 (Jan. 1991) und Cates et al. "The Sizing of Paper", herausgegeben von W.F. Reynolds, TAPPI Press, Atlanta (1989) erläutert. Es ist bekannt, daß diese Materialien eine Mischung von Vinyl-B-lactonen und 2,4-substituierten Cyclobutan-1,3-dionen umfassen, die im Gleichgewicht gehalten werden können.

Alkenylsuccinsäureanhydrid (oder -säure) (ASA) hat die Struktur:



worin R, R¹ und R² unabhängig voneinander H, CH₃ oder C₂—C₁₈-Alkyl sind und R + R¹ + R² 5—30 Kohlenstoffatome aufweisen. ASA wird im allgemeinen durch Reaktion eines Isoalken mit Maleinsäureanhydrid hergestellt. Die ASA-Beimischung von Papier wird zusätzlich zu G.G. Spence (oben zitiert) von Hatanaka et al. TAPPI J., S. 177 (Feb. 1991) und von Farley und Wasser, "The Sizing of Paper", herausgegeben von W.F. Reynolds, TAPPI Press, Atlanta (1989) beschrieben.

Diese Zusätze werden im allgemeinen als wäßrige Suspensionen miteinander vermischt und können in das Papier eingearbeitet werden, indem sie entweder der Naßpartie des Verfahrens zugesetzt werden, diese Suspensionen der Papierbreiaufschlämmung zugesetzt werden oder diese Zusätze auf das Papierblatt in der Trockenpartie der Papierherstellung angewendet werden. Die Gesamtmenge der Zusätze, die sowohl das Polymer als auch den Leim umfassen, liegt normalerweise im Bereich von 0,05 bis 4,0 Gew.-% auf der Basis des trockenen Papierbreis.

Weitere Vorteile dieser Erfindung werden aus den folgenden Beispielen deutlich.

Beispiel 1

Die Polymerisation von Poly(vinylacetat-co-N-vinylformamid) (VAc—NVF) wurde durch Bildung des Tensids von NVF-co-VAc in der Vormischungslösung durchgeführt, das die Emulsion/Suspension für die Polymerisation des gewünschten Poly(vinylacetat-co-N-vinylformamid) stabilisierte.

Die Anfangsbeschickung für diese Vormischungslösung bestand aus 330 g entionisiertem Wasser, 20 g NVF (von Air Products and Chemicals), 15 g VAc (von Hoechst-Celanese) und 1,0 g tert.-Butylperoxyneodecanoat (Triganox® 23 von Noury Chemicals). Die verzögerte Zufuhr betrug 340 g destilliertes VAc und 27 g NVF.

Die Anfangsbeschickung wurde in einen ummantelten 5 l Harzkessel gegeben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Kondensator, einem Stickstoffeinlaß, einem Thermoelement und einem Tropftrichter ausgestattet war. Unter Rühren und bei Abdeckung mit einem schwachen Stickstoffstrom wurde die Mischung durch ein zirkulierendes Bad auf 60°C erwärmt, und diese Temperatur wurde 30 Minuten lang aufrechterhalten. Die verzögerte Zufuhr wurde anschließend innerhalb von einer Stunde durch den Tropftrichter zugesetzt. Während der Zugabe dieser verzögerten Zufuhr wurde die Lösung immer trüber und die Polymerisationswärme erhöhte die Temperatur auf 66—68, zu diesem Zeitpunkt begann der Rückfluß. Die Polymerisation wurde weitere zwei Stunden lang durchgeführt, um einen Latex mit 51% Feststoffen und einer Viskosität von 22.000 cPs (mPa·s) zu erhalten. Das restliche Monomer betrug 1,6%, dies wurde durch Bromat/Bromid-Titration bestimmt.

Nach der Filtration wurde der feuchte Kuchen des Polymers in 500 ml Methanol suspendiert. Eine Lösung aus 45 ml konzentrierter HCl (36—38%) in 100 ml Methanol wurde der Suspension zugesetzt, die eine Stunde lang im Rückfluß erwärmt wurde. Das Trocknen im Vakuum bei 30°C ergab etwa 180 g eines hellgelben Materials in

Pulverform, das sich leicht in Wasser löste. Das Produkt war Polyvinylalkohol mit Aminfunktionalität, PVOH/VAM-HCl, mit etwa 12 Mol-% VAM-HCl.

Beispiele 2—10

Rohfasermasse aus Kiefer vom Typ "Virgin Southern" wurde von Herty erhalten (kanadischer Entwässerungsgrad ≈ 475). Handbögen wurden wie folgt hergestellt und geprüft:

Herstellung der Labor-Handbögen:

Das Protokoll für die Herstellung der Labor-Handbögen basierte auf dem Verfahren, das von TAPPI 205 abgeleitet ist. Ausreichend feuchter Papierbrei, so daß 24 g Papierbrei auf der Trockenbasis enthalten waren, wurde mindestens drei Stunden lang in etwa 1800 ml Leitungswasser eingeweicht. Diese Aufschlämmung wurde dann in einen britischen Standard-Disintegrator bzw. -Rechenwolf für Zellstoff gegeben, alle zu verwendenden Naßpartie-Zusätze (z. B. Allaun, anionische Stärke und Polyvinylalkohol mit Aminfunktionalität) wurden zugesetzt; das Endvolumen wurde auf 2000 ml gebracht, und die Mischung wurde mit 50.000 Umdrehungen gerührt. Nach dem Mischen wurde der Inhalt in einen 10 l Kunststoffbehälter gegeben und auf ein Endvolumen von 7,2 l verdünnt (etwa 0,33% Konsistenz, wobei das nachfolgend beschriebene Verfahren angewendet wurde). Der pH-Wert wurde unter Verwendung von 0,1 m Schwefelsäure oder 0,1 m Natriumhydroxid auf den gewünschten Wert eingestellt. Diese Aufschlämmung wurde mit einem Labormischer 30 Minuten lang bei geringer Geschwindigkeit gerührt.

12—16 aliquote Mengen von 400 ml wurden aus dem Behälter entnommen und in 600 ml Bechergläser gegeben. Diese Stoffsuspensionen lassen sich schwer gießen, wenn gleichzeitig eine einheitliche Faserkonzentration aufrechterhalten werden soll, so daß das folgende Verfahren verwendet wurde, um die aliquoten Mengen mit ziemlich einheitlichen Faserkonzentrationen zu erhalten. Die Stoffsuspension wurde mit einem großen Spatel gerührt, ein 400 ml Becherglas wurde unter die Oberfläche getaucht, und das Rühren wurde unterbrochen. Der Becher wurde bis zum Rand voll direkt aus dem Behälter entnommen, und danach wurde der gesamte Inhalt in ein 600 ml Becherglas gegeben. Es wurde eine britische Standard-Handbogenmaschine verwendet, um aus jedem Becherglas dieser Aufschlämmung Handbögen zu machen, wie es im Verfahren TAPPI Method 205 beschrieben ist. Nachdem die Bögen wie beschrieben gepreßt worden waren, wurden sie über Nacht in einer Kammer mit konstanter Temperatur/Feuchtigkeit konditioniert, die mit 23°C und 50% relativer Feuchtigkeit (RH) betrieben wurde. Die Handbögen wurden von Trockenplatten mit einer Spiegeloberfläche entnommen, konnten 15—30 Minuten lang bei Raumtemperatur (RT) ins Gleichgewicht kommen, wurden gewogen und wurden bis zur Prüfung in Polyethylenbeuteln mit Reißverschluß aufbewahrt.

Bestimmung der Konsistenz des Papierbreis:

Das für die Bestimmung der Konsistenz des Papierbreis verwendete Verfahren war dem Verfahren TAPPI Method 240 ähnlich. Filterpapierbeutel von Whatman #1 wurden bei 105°C 15 Minuten lang im Ofen getrocknet, bei RT 5 Minuten lang ins Gleichgewicht gebracht und gewogen, um das Trockenbasisgewicht zu bestimmen. Etwa 2 g des feuchten Papierbreis wurden exakt in ein 600 ml Becherglas eingewogen und mit 300 ml Wasser aufgeschlämmt. Diese Aufschlämmung wurde in einen kleinen Mischer vom Typ "Waring Blendor" gegeben und 30 Sekunden lang bei geringer Geschwindigkeit gerührt. Diese dispergierte Aufschlämmung wurde unter Verwendung eines vorgewogenen Filterpapiers filtriert, und diese feuchte Matte wurde 15 Minuten lang bei 105°C auf einem Schnellrockner von Emerson getrocknet. Die getrocknete Matte wurde 15 Minuten lang bei Raumtemperatur ins Gleichgewicht gebracht und gewogen. Somit wurde die Menge des trockenen Papierbreis in der ursprünglichen Probe bestimmt.

Bei jedem neuen Behälter oder jeder Papierbreiprobe, die für die Handbogenherstellung verwendet wurde, wurden drei Proben von verschiedenen Stellen in der Probe entnommen und die Konsistenz wurde wie oben beschrieben bestimmt. Die so bestimmte durchschnittliche Konsistenz wurde bei allen folgenden Ansätzen für Handbögen verwendet, wobei dieses Material angewendet wurde.

Prüfung der Labor-Handbögen:

Das in diesen Beispielen verwendete grundsätzliche Auswertungsverfahren war die Zugbruchfestigkeit von Papierstreifen, die mit einer "Instron"-Maschine gemessen wurde (siehe TAPPI Method 495). Zehn Streifen mit einer Breite von 0,5 inch (1,27 cm) wurden von diesem Satz der auszuwertenden Handbögen abgeschnitten, wobei eine für diesen Zweck gestaltete Schnitvorrichtung für Papierstreifen verwendet wurde. Von jedem Satz wurden fünf Streifen nach dem Trockenmodus geprüft, um die Zerreißfestigkeit in Einheiten lbs/in Breite (kg/cm) zu bestimmen. Die anderen fünf Streifen wurden 30 Minuten lang in Leitungswasser eingeweicht, mit einer Papierserviette leicht abgetupft und danach sofort mit dem gleichen Verfahren geprüft, dies ergab folglich die Naßreißfestigkeit. Unabhängige Versuche zeigten, daß eine Einweichzeit von 30 Minuten ausreichend war, um das Papier vollständig zu sättigen. Einige Versuche umfaßten unterschiedliche Einweichzeiten in Wasser, dies ist in den Beispielen aufgeführt.

Es wurden zwei Konditionierserien angewendet: (a) sieben Tage lang bei Raumtemperatur und (b) sieben Tage lang bei Raumtemperatur plus eine Stunde bei 100°C. Es wurden Handbögen hergestellt, bei denen keine Additive (Kontrollbeispiel 2) und das Polymer des Beispiels 1 Alkylketen-Dimer (AKD) oder beide verwendet wurden, dies ist in Tabelle 1 gezeigt, die auch die Werte für den Index der Naßreißfestigkeit und der Trocken-

reißfestigkeit angibt, die wie oben beschrieben bestimmt wurden.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	AKD Gew.-%	PVOH/AVm·HCl Gew.-%	Index der Trockenrei- festigkeit (a) (b)		Index der Naßreiß- festigkeit (a) (b)	
2	0	0	61,0	64,4	1,5	2,1
3	0	0,5	67,1	72,9	6,2	7,4
5	0,5	0	55,5	60,8	3,2	4,4
4	0,20	0,30	66,5	70,6	7,9	9,4
6	0,40	0,10	67,0	66,4	5,5	7,2
7	0,25	0,25	65,0	74,9	7,7	9,5
8	0,20	0,30	62,6	66,6	6,8	9,1
9	0,15	0,35	68,6	71,0	8,3	9,3
10	0,10	0,40	73,2	69,2	7,7	8,9

(a) 7 Tage bei Raumtemperatur konditioniert

(b) 7 Tage bei Raumtemperatur plus 1 Stunde bei 100°C
konditioniert

Die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse sind in der Figur dargestellt, die das synergistische Verhalten graphisch zeigt. Diese Werte zeigen die Nafestigkeitswerte für Papier, das sowohl AKD als auch PVOH/VAm·HCl enthält, die deutlich höher als die addierten Effekte sind, die aus der Anwendung jedes Materials allein zu erwarten wären. In der Figur zeigen die Kurven (a) und (a') die tatsächlichen bzw. die erwarteten Werte für den Index der Naßreißfestigkeit von Proben, die sieben Tage lang bei Raumtemperatur konditioniert wurden. Die Kurven (b) und (b') zeigen die tatsächlichen bzw. die erwarteten Werte für den Index der Naßreißfestigkeit von Proben, die sieben Tage lang bei Raumtemperatur und eine Stunde lang bei 100°C konditioniert worden waren.

Die Eigenschaften (naß und trocken) der Proben von diesen Handbögen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Versuch	Beispiel 2		Beispiel 3		Beispiel 4		Beispiel 5	
Konditionieren	(a) RT	(b) 1h bei 100°C	(a) RT	(b) 1h bei 100°C	(a) RT	(b) 1h bei 100°C	(a) RT	(b) 1h bei 100°C
flächenbezogene Masse, g/m ²	155,6	155,6	153,2	153,2	158,2	158,2	155,0	155,0
Basisgewicht lb/ft ² (kN/m ²)	31,9 (21,9)	31,9 (21,9)	31,4 (21,7)	31,4 (21,7)	32,4 (22,3)	32,4 (22,3)	31,7 (21,9)	31,7 (21,9)
Trockenreißfe- stigkeit, lb/in	54,2	57,2	58,7	63,8	60,1	63,8	49,1	53,8
Trockenreißfe- stigkeit, kN/m	9,5	10,0	10,3	11,2	10,5	11,2	8,6	9,4
Naßreißfestig- keit, lb/in	1,3	1,9	5,4	6,5	7,1	8,5	2,8	3,9
Naßreißfestig- keit, kN/M	0,2	0,3	0,9	1,1	1,2	1,5	0,5	0,7
Index der Trocken- reißfestigkeit, Nm/g	61,0	64,4	67,1	72,9	66,5	70,6	55,5	60,8
Index der Naßreiß- festigkeit, Nm/g	1,5	2,1	6,2	7,4	7,9	9,4	3,2	4,4
Naß/Trocken (%)	2,4%	3,3%	9,2%	10,2%	11,8%	13,3%	5,7%	7,2%
Reißlänge	6101	6437	6708	7291	6654	7064	5546	6077

PVOH/VAM-HCl wurde in Wasser gelöst und vor der Herstellung der Handbögen der Stoffsuspension im Rechenwolf für Zellstoff zugesetzt. Das verwendete AKD war Hercon® 70 (Hercules). Es ist ein auf Wasser

basierendes System, von dem angenommen wird, daß es auch etwas kationische Stärke enthält, um die Wasserdispersion (Emulsion) zu stabilisieren. Wenn beide zusammen verwendet wurden, wurden PVOH/VAm·HCl und AKD vor der Zugabe zur Stoffsuspension im Rechenwolf für Zellstoff im Wasser gelöst. Das AKD ist als Emulsion erhältlich und es wurde das Trockengewicht bestimmt, um den verwendeten Prozentsatz festzustellen. Wenn AKD allein verwendet wurde, wurde es vor der Zugabe zur Stoffsuspension im Rechenwolf für Zellstoff in Wasser verdünnt.

Beispiel 11

Proben der Beispiele 2, 3, 5 und 7 wurden geprüft, wobei der Berstfestigkeits-Standardversuch verwendet wurde. Die Versuche wurden trocken und naß durchgeführt. Der Trockenversuch umfaßte jeweils fünf Proben, die vor der Prüfung jeweils getrocknet und bei 50% RH und Raumtemperatur konditioniert wurden. Beim Naßberstversuch wurden zwei Bedingungen angewendet. Die gewählten Bedingungen bestanden in einer sofortigen Befeuchtungszeit (etwa 2 Sekunden lang eintauchen) und einem fünf Minuten langen Eintauchen in Wasser, danach folgte das Abtupfen auf Adsorptionpapier, um das überschüssige Wasser zu entfernen. Die Berstversuche wurden danach sofort durchgeführt. Die Werte sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Kombination von AKD und PVOH/VAm·HCl ergab eine bessere Naßberstfestigkeit als AKD oder PVOH/VAm·HCl allein beim gleichen Gesamtwert des Zusatzes.

Tabelle 3

Beispiel	AKD Gew.-%	PVOH/VAm·HCl Gew.-%	Borstfestigkeit, psi (bar)		
			trocken	naß sofort	naß (5 min getaucht)
2	0	0	104 (717x10 ⁻²)	3 (21x10 ⁻²)	- -
3	0	0,5	127 (876x10 ⁻²)	17 (117x10 ⁻²)	18 (124x10 ⁻²)
5	0,5	0	101 (696x10 ⁻²)	72 (496x10 ⁻²)	11 (76x10 ⁻²)
7	0,25	0,25	102 (703x10 ⁻²)	90 (621x10 ⁻²)	26 (179x10 ⁻²)

Beispiele 12—19

Eine Probe von nassem Papierbrei (kanadischer Entwässerungsgrad ~700) (unbehandelt bzw. ungebleicht) wurde von James River erhalten. Nach dem in den Beispielen 2—10 verwendeten Verfahren wurden Handbögen hergestellt und geprüft, abgesehen vom Polymer- und Leimzusatz, die in Tabelle 4 als Gewichtsprozent auf der Basis des Gewichtes des trockenen Papierbreis angegeben sind. Das Polymer war PVOH/VAm·HCl von Beispiel 1 und die Beleimungsmittel waren Alkenylsuccinsäureanhydride (ASA), und zwar Dodecenylsuccinsäureanhydrid (DDSA), Octenylsuccinsäureanhydrid (OSA) oder n-Octadecenylsuccinsäureanhydrid (n-ODSA). DDSA und n-ODSA wurden von Humphrey Chemical Company erhalten und OSA von Milliken Chemical Company. Tabelle 4 führt auch die Werte für den Naßbreißfestigkeitsindex und den Trockenbreißfestigkeitsindex auf.

Tabelle 4

Beispiel	12	13	14	15	16	17	18	19
PVOH/VAm.HCl (Gew.-%)	0	0,5	0,25	0	0,25	0	0,25	0
DDSA (Gew.-%)	-	-	0,25	0,5	-	-	-	-
OSA (Gew.-%)	-	-	-	-	0,25	0,5	-	-
n-ODSA (Gew.-%)	-	-	-	-	-	-	0,25	0,5
Index der Trockenreißfestigkeit (Nm/g) (a)	43	65,4	62,3	42,9	59,1	41,3	65,6	46,8
Index der Trockenreißfestigkeit (Nm/g) (b)	46	76,1	57,9	45,4	65,0	41,8	61,9	49,3
Index der Naßreißfestigkeit (Nm/g) (a)	1,1	8,2	4,7	1,1	4,7	1,0	6,0	1,1
Index der Naßreißfestigkeit (Nm/g) (b)	1,5	8,3	5,6	1,5	5,8	1,4	6,4	2,7

- (a) 7 Tage bei Raumtemperatur konditioniert
 (b) 7 Tage bei Raumtemperatur and 1 Std. bei 100°C konditioniert.

Der Vergleich des Index der Naßreißfestigkeit und des Index der Trockenreißfestigkeit für die Mischungen ASA-PVOH/VAm·HCl mit dem erwarteten Ergebnis unter Annahme der Addierbarkeit ist in Tabelle 5 angegeben. Die erwartete Addition wurde aus dem Durchschnitt der unvermischten ASA- und PVOH/VAm·HCl-Kontrollproben berechnet. In allen Fällen war der Index der Naßreißfestigkeit gleich oder größer als die Additionsberechnung, dies zeigt das synergistische Verhalten, das auch bei AKD-PVOH/VAm·HCl-Mischungen beobachtet wurde, obwohl es dort nicht so ausgeprägt ist. In den meisten Fällen zeigte der Index der Trockenreißfestigkeit bei dieser Mischung im Vergleich mit der Additionsberechnung im allgemeinen höhere Werte.

Tabelle 5

	Index der Naßreiß- festigkeit (Nm/g)		Index der Trockenreiß- festigkeit (Nm/g)		
	(a)	(b)	(a)	(b)	
Beispiel 14 DDSA + PVOH/VAm·HCl	4,7	5,6	62,3	57,9	5
Erwartung aufgrund der Addition	4,65	4,9	54,2	60,8	10
Beispiel 16 OSA + PVOH/VAm·HCl	4,7	5,8	59,1	65,0	15
Erwartung aufgrund der Addition	4,6	4,85	53,4	59,0	
Beispiel 18 n-ODSA + PVOH/VAm·HCl	6,0	6,4	65,6	61,9	20
Erwartung aufgrund der Addition	4,65	5,5	56,1	62,7	25
(a) 7 Tage bei Raumtemperatur konditioniert					30
(b) 7 Tage bei Raumtemperatur und 1 Stunde bei 100°C konditioniert					35

Beispiele 21—24

Unter Anwendung des in den vorangegangenen Beispielen beschriebenen Verfahrens wurden aus gebleichtem Kraftzellstoff Handbögen hergestellt, der von der State University in New York erhalten wurde, wobei das PVOH/VAm·HCl-Polymer von Beispiel 1 und AKD als Zusätze verwendet wurden. Bei den konditionierten Proben wurden Prüfungen der Naß- und Trockenreißfestigkeit durchgeführt, die Ergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6

Beispiel Nr.	AKD Gew.-%	PVOH/VAm·HCl Gew.-%	Index der Trocken- reißfestigkeit (Nm/g)		Index der Naß- reißfestigkeit (Nm/g)		
			(a)	(b)	(a)	(b)	
21	0	0	0,80	0,80	33,7	33,2	40
22	0,5	0	2,2	2,6	30,3	31,2	45
23	0	0,5	1,22	1,22	33,6	34,6	50
24	0,25	0,25	3,8	3,8	33,4	35,0	55
(a) 7 Tage bei Raumtemperatur konditioniert							60
(b) 7 Tage bei Raumtemperatur und 1 Stunde bei 100°C konditioniert							65

Obwohl das Papier aus gebleichtem Papierbrei eine geringe oder keine Verbesserung der Trockenreißfestigkeit gegenüber der Additionskombination aufwies, bestand deutlich ein synergistisches Verhalten zwischen AKD und dem PVOH/VAm·HCl bei der Verbesserung der Naßreißfestigkeit. Das Polymer allein ergab eine unbedeutende Verbesserung der Naßreißfestigkeit für den gebleichten Papierbrei im Gegensatz zu deutlicheren Zunahmen, die für den ungebleichten Papierbrei beobachtet wurden, wie es durch die Beispiele 2 und 3 gezeigt wird. Wenn mit AKD kombiniert wurde, waren die Ergebnisse für den ungebleichten Papierbrei trotzdem besser, als sie aus den Additionseffekten von AKD und dem Polymer allein in diesem Produkt erwartet worden waren.

Beispiele 15 bis 30

(Vergleich)

Bei verschiedenen Handbögen aus ungebleichtem Papierbrei (James River Pine), die mit Mischungen aus AKD-kationischer Stärke hergestellt wurden, die in der Papierindustrie üblicherweise verwendet werden, wurden Auswertungen der Eigenschaften der Naß- und Trockenreißfestigkeit vorgenommen. Die Herstellung, die Konditionierung und die Prüfverfahren waren wie in den vorangegangenen Beispielen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 7

Beispiel	AKD Gew.-%	Kationische Art	Stärke Gew.-%	Index der Naßreißfestig- keit (Nm/g)		Index der Trocken- reißfestig- keit (Nm/g)	
				(a)	(b)	(a)	(b)
25	0	--	0	1,1	1,1	43,0	46,0
26	0,5	--	0	1,9	2,6	42,4	47,0
27	--	Apollo R 600	0,5	1,2	1,6	46,5	43,5
28	0,25	Apollo R 600	0,25	1,1	1,8	46,3	47,4
29	--	Astro X-101	0,5	1,0	1,7	42,6	45,5
30	0,25	Astro X-101	0,25	1,3	2,0	42,7	45,2

Konditionierung: (a) 7 Tage bei RT, (b) 7 Tage bei RT und 1 Stunde bei 100°C.

Die Werte der Tabelle 7 zeigen, daß es zwischen AKD und der kationischen Stärke im Hinblick auf eine Verbesserung der Reißfestigkeit keine Synergese gibt. Die Verwendung von AKD allein mit 0,5 Gew.-% scheint die Naßreißfestigkeit gegenüber der Kontrolle (Beispiel 25) nicht zu verbessern, und die Verwendung mittlerer Werte von AKD (0,25 Gew.-%) lieferte Werte, die proportional oder darunter waren. Für die Werte der Trockenreißfestigkeit wurde kein konsequenter Trend festgestellt.

Beispiele 31 bis 32

(Vergleich)

Polyvinylalkohol (PVOH) wurde anstelle kationischer Stärke, wie es in den Beispielen 27 bis 30 gezeigt ist, mit AKD verwendet. Der PVOH war Vinol 205 von Air Products and Chemicals, Inc.

Beispiel Nr.	AKD Gew.-%	PVOH Gew.-%	Index der Naßreiß- festigkeit		Index der Trocken- reißfestigkeit	
			(a)	(b)	(a)	(b)
25	0	0	1,1	1,5	43,0	46,0
26	0,5	0	1,9	2,6	42,4	47,0
31	0	0,5	1,0	1,3	41,6	45,6
32	0,25	0,25	1,0	1,5	43,5	42,8

(a) 7 Tage bei Raumtemperatur konditioniert

(b) 7 Tage bei Raumtemperatur plus 1 Std. bei 100°C konditioniert.

PVOH zeigte allein oder mit AKD keine Verbesserung der Zerreißfestigkeit.

Beispiel 33

Es wurden Sorptionsprüfungen für Wasser bei Handbögen vorgenommen, die von Papierbrei von "James River Pine" und von ungebleichtem Papierbrei von Herty hergestellt worden waren, die mit AKD und PVOH/

VAm·HCl allein oder zusammen in verschiedenen Verhältnissen bei einem gesamten Zusatz von 0,5 Gew.-% modifiziert worden waren. Die Ergebnisse mit dem Polymer allein zeigten, daß die Wassersorption nur etwas geringer als die Kontrolle war, wobei die Sättigung nahezu sofort beim Eintauchen beobachtet wurde. Die Modifizierung mit AKD zeigte eine viel geringere Sorption, diese nahm mit der Zeit zu. Diese verringerte Sorptionswirkung für Wasser wurde auch für die Mischung AKD—PVOH/VAm·HCl beobachtet, wobei der größte Vorteil der reduzierten Sorption bei 0,1 Gew.-% AKD (0,4 Gew.-% Polymer) und ein im wesentlichen vollständiger Vorteil bei Werten von 0,2, 0,3 und 0,4 Gew.-% AKD (entsprechend 0,3, 0,2 und 0,1 Gew.-% Polymer) erreicht wurden. Aus dieser Untersuchung wird deutlich, daß AKD, wenn es mit AKD-PVOH/VAm·HCl verwendet wird, zusätzlich zur synergistischen Verbesserung der Naßreißfestigkeit von Papier (in Wechselwirkung mit dem Polymer) auch weiterhin als Beileimungsmittel dient.

Beispiel 34

Bei dieser Erfindung sind weitere Polyvinylalkohole vorteilhaft, die ein primäres Amin enthalten. Die Reaktion von Polyvinylalkohol mit 4-Aminobutyraldehyddimethylacetal (ABAA) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OMe})_2$ ermöglicht einen weiteren einfachen Weg für die Einarbeitung eines primären Amins. Eine Probe von Polyvinylalkohol, Airvol 325LA wurde mit 10 Mol-% ABAA in einer Wasserlösung zur Reaktion gebracht (siehe Synthesebeispiel 35). Das resultierende Produkt wurde nach dem aufgestellten Versuchsprotokoll ausgewertet, das bei den anderen Beispielen aufgeführt wurde. Bei Verwendung des Papierbreis "James River" (Kanadischer Entwässerungsgrad ~700) sind die Werte für den Naß- und Trockenreißfestigkeitsindex für den Zusatz von 0,5% PVOH/ABAA, 0,5% AKD, 0,25% PVOH/ABAA/0,25% AKD gezeigt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Mischung höhere Werte erzielt, als es aus der Addition zu erwarten ist.

Tabelle 8

	1 Woche bei RT		1 Woche bei RT+1h bei 100°C	
	Index der Trockenreißfestigkeit	Index der Naßreißfestigkeit	Index der Trockenreißfestigkeit	Index der Naßreißfestigkeit
festigkeit				
Beispiel	Nm/g	Nm/g	Nm/g	Nm/g
Kontrolle	46,5	1,1	51,0	2,4
+0,5% AKD (Hercon ^R 70)	48,2	1,6	46,2	2,8
+0,5% PVOH/ABBA	83,0	7,7	68,9	9,3
+0,25% PVOH/ABBA 0,25% AKD	54,9	6,4	65,1	7,3
Additions- Erwartung des Index der Naßreiß- festigkeit	—	4,65	—	6,05

Synthesebeispiel 35

Polyvinylalkohol (Airvol 325LA, 20,00 g, 0,454 Mol) wurde unter Stickstoff in Wasser (100 ml) mit 80°C gelöst. Nach dem Auflösen wurden der Reaktion gleichzeitig mit weiterem Wasser (30 ml) konzentrierte Chlorwasserstoffsäure (6,53 g, 0,0681 Mol) und 4-Aminobutyraldehyddimethylacetal (6,05 g, 0,454 Mol) zugesetzt. Die Reaktion wurde 4,5 Stunden lang unter Stickstoff bei 80°C fortgesetzt. Die Reaktion wurde nicht neutralisiert. Das Wasser wurde auf einem Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt wurde in einem Vakuumofen weiter getrocknet (50°C/1 Torr ($1,3 \times 10^2$ Pa)) um 27,68 g des Produktes zu erhalten.

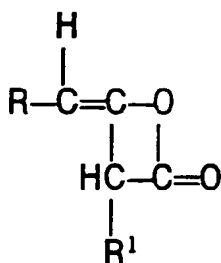
1. Verfahren zur Verbesserung der Naßfestigkeit von Cellulosepapier, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Papier während des Papierherstellungsverfahrens ein Polyvinylalkohol mit Aminfunktionalität und ein 4- oder 5-gliedriger cyclischer Ester oder ein Anhydrid mit Alkyl- oder Alkenylsubstituenten zugesetzt wird, die jeweils mindestens 4 Kohlenstoffatome enthalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer oder der cyclische Ester oder das Anhydrid der Aufschlämmung des Papierbreis zugesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer und der cyclische Ester oder das Anhydrid dem Papierbogen zugesetzt werden.

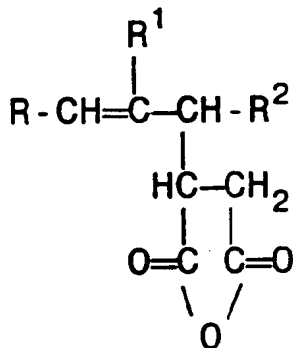
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der cyclische Ester oder das Anhydrid ein gegenüber Cellulose reaktives Beileimungsmittel ist und der Polyvinylalkohol mit Aminfunktionalität ein feuchtigkeitsbeständiges Poly(vinylalkohol/vinylamin)-Harz ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Beileimungsmittel ein Alkylketen-Dimer ist, das die Strukturformel aufweist:



worin R und R¹ unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffe sind, die 4 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Beileimungsmittel ein Alkenylsuccinsäureanhydrid ist, das die Strukturformel aufweist:



worin jedes R, R¹ und R² unabhängig voneinander H, CH₃ oder C₂—C₁₈-Alkyl sind und R + R¹ + R² 5 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer ein hydrolysiertes Copolymer aus Vinylacetat und auf der Basis des eingearbeiteten Monomers 1 bis 25 Mol-% N-Vinylformamid ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer vor der Hydrolyse 5 bis 20 Mol-% des eingearbeiteten N-Vinylformamid enthält.

9. Cellulosepapierprodukt mit verbesserter Naßfestigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß es Produkte enthält, die gebildet werden, indem dem Papier während der Herstellung eine Kombination aus einem Polyvinylalkohol-Harz mit Aminfunktionalität und einem gegenüber Cellulose reaktiven Leim zugesetzt wird, der ein 4- oder 5-gliedriger cyclischer Ester oder ein Anhydrid mit 1 oder mehreren Alkyl- oder Alkenylsubstituenten ist, die jeweils mindestens 8 Kohlenstoffatome enthalten.

10. Produkt nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz ein hydrolisiertes Copolymer von Vinylacetat und auf der Basis des eingearbeiteten Monomers 1 bis 25 Mol-% N-Vinylformamid ist und der Leim ein Alkylketen-Dimer oder Alkenylsuccinsäureanhydrid ist.

11. Produkt nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz und der Leim auf der Basis des trockenen Papierbreis jeweils in einer Menge von 0,05 bis 4,0 Gew.-% zugegeben wurden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyvinylalkohol mit Aminfunktionalität das Reaktionsprodukt von 4-Aminobutyraldehyd und einem Polyvinylalkohol-Homopolymer oder -Copolymer ist.

- Leerseite -

